

## 明 細 書

## 5 銅合金スパッタリングターゲット及び半導体素子配線

## 技術分野

本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金

10 スパッタリングターゲット及び同ターゲットにより形成された半導体素子配線に関する。

## 背景技術

従来、半導体素子の配線材料としてA1（比抵抗 $3.1 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度）が使

15 われてきたが、配線の微細化に伴いより抵抗の低い銅配線（比抵抗 $1.7 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 程度）が実用化されてきた。

現在の銅配線の形成プロセスとしては、コンタクトホール又は配線溝の凹部にTa/TaNなどの拡散バリア層を形成した後、銅を電気メッキすることが多い。この電気メッキを行うために下地層（シード層）として、銅または銅合金をスパ

20 ッタ成膜することが一般に行われる。

通常、純度4N（ガス成分抜き）程度の電気銅を粗金属として湿式や乾式の高純度化プロセスによって、5N～6Nの純度の高純度銅を製造し、これをスパッタリングターゲットとして使用していた。この場合、半導体配線幅が $0.18 \mu\text{m}$ までの銅配線には特に問題となることはなかった。

25 しかし、銅配線幅が $0.13 \mu\text{m}$ 以下、例えば90nm又は65nmで、アスペクト比8を超えるような超微細配線では、シード層の厚さは100nm以下の極薄膜となり、6N純銅ターゲットでシード層を形成した場合は、凝集がおこってしまって良好なシード層を形成できないという問題があった。

このように下地層の均一な形成は重要であり、下地層が凝集した場合には、電

30 気メッキで銅膜を形成する際に、均一な膜を形成することができない。例えば、配線中にボイド、ヒロックス、断線などの欠陥を形成してしまう。

また上記のボイド等の欠陥を残さないにしても、この部分で不均一な銅の電着組織を形成してしまうためにエレクトロマイグレーション耐性が低下してしまうという問題が発生する。

この問題を解決するためには、銅電気メッキの際に安定で均一なシード層を形成させることが重要であり、スパッタ成膜特性のすぐれたシード層形成に最適なスパッタリングターゲットが必要となる。

これまで、銅配線材として、銅にいくつか元素を添加して、エレクトロマイグレーション（EM）耐性、耐食性、付着強度等を向上させることが提案されている（例えば、特開平5-311424号公報、特開平1-248538号公報、参照）。また、純銅のターゲット又はこれにTi 0.04~0.15wt%添加したターゲットが提案されている（例えば、特許文献3参照）。

そして、これらの提案においては、添加元素の均一な分散のために急冷し、又は鑄塊における添加元素の偏析や、鑄造時の引け巣、鑄塊の結晶粒の粗大化を防止するために連続鑄造することが提案されている。

しかし、高純度銅あるいはこれに微量の金属を添加しても、比抵抗が低いという利点はあるが、エレクトロマイグレーションの問題やプロセス上の耐酸化性の問題があって、必ずしも良好な材料と言えない。

特に、最近ではアスペクト比がより高くなっている（アスペクト比4以上）ので、十分な耐エレクトロマイグレーション及び耐酸化性を有していることが要求されている。

以上から、配線材として、銅にAlやSn（その他TiやZr等の様々な元素）を添加した銅合金をターゲットとして使用する提案がある（例えば、特開平10-60633号公報、参照）。しかし、これらは銅の低抵抗特性を損なわないで耐EM性、耐SM性や耐酸化性を向上させるものであり、上記の様な銅電気めっきによる微細銅配線プロセスにおけるシード層形成に使用することはできなかった（例えば、特開平6-177117号公報、参照）。

また、Sn 0.5 wt %がCuの粒界拡散低減とEM特性向上に有効であるという提案がある（例えば、C.H. Hu, K.L. Lee, D. Gupta, and P. Blauner (IBM) 著  
5 [Electromigration and diffusion in pure Cu and Cu(Sn) alloy, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 427, 1996] Materials research Society、参照）。しかし、これはTaやTa<sub>2</sub>Nなどのバリア層上でのシード層との凝集問題（相互作用）を解決するものではない。

以上から、従来技術では半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、凝集  
10 がなく安定で均一なシード層を形成させることができる銅合金が得られておらず、必ずしも十分とは言えなかった。

#### 発明の開示

本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に凝集がなく、安定で  
15 均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを用いて形成された半導体素子配線を提供することを課題とする。

上記の課題を解決するために、本発明者らは鋭意研究を行った結果、適切な量の金属元素を添加することにより、銅電気メッキの際のボイド、ヒロックス、断  
20 線などの欠陥の発生を防止することができ、比抵抗が低く、かつ耐エレクトロマイグレーション及び耐酸化性を有している、安定で均一なシード層を形成できる銅合金スパッタリングターゲット及び同ターゲットを用いて形成された半導体素子配線を得ることができるとの知見を得た。

本発明はこの知見に基づき、

- 25 1. Alを0.5～4.0 wt %含有し、Siが0.5 wt ppm以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット
2. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0 wt ppm以下含有することを特徴とする上記1記載の銅合金スパッタリングターゲット

3. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した 1 又は 2 以上を総量で 0. 5 w t p p m 以下含有することを特徴とする上記 1 記載の
- 5 銅合金スパッタリングターゲット
4. S n を 0. 5 ~ 4. 0 w t % 含有し、M n が 0. 5 w t p p m 以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット
5. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した 1 又は 2 以上を総量で 1. 0 w t p p m 以下含有することを特徴とする上記 4 記載の
- 10 銅合金スパッタリングターゲット
6. S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A s から選択した 1 又は 2 以上を総量で 0. 5 w t p p m 以下含有することを特徴とする上記 4 記載の銅合金スパッタリングターゲット
7. 再結晶温度が 3 6 5 ° C 以下であることを特徴とする上記 1 ~ 6 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット
- 15 8. 酸素が 5 w t p p m 以下であることを特徴とする上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット
9. 酸素が 1 w t p p m 以下であることを特徴とする上記 1 ~ 7 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット
- 20 1 0. 平均結晶粒径が 0. 1 ~ 6 0 μ m であり、平均粒径のばらつきが ± 2 0 % 以内であることを特徴とする上記 1 ~ 9 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット
- 1 1. A l 及び S n を総量で 0. 5 ~ 4. 0 w t % 含有する上記 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 25 1 2. 上記 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲットを用いて形成された半導体素子配線
- 1 3. 半導体配線のシード層として形成されることを特徴とする上記 1 2 記載の半導体素子配線
- 1 4. T a、T a 合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層として形成されることを特徴とする上記 1 3 記載の半導体素子配線
- 30 を提供する。

### 発明の実施の形態

本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、Alを0.5～4.0wt%、  
5 Siが0.5wtppm以下を含有し、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく、耐酸化性に富み、安定で均一なシード層を形成させることができる。また、スパッタ成膜特性にも優れており、半導体素子の配線材として有用である。

本合金は、Alを0.5～4.0wt%含有させることにより、めっきの際の凝集を効果的に防止できる。すなわち、バリア膜との濡れ性を向上させる。

10 0.5wt%未満では凝集防止効果がなく、4.0wt%を超えるとシード層での抵抗増加があり、銅配線全体として抵抗が高くなり好ましくない。また、銅合金製造工程の溶解の際に、Alの増加と共に酸素含有量が増大するので、4.0wt%を超えることは避ける必要がある。特にAl含有量1～2wt%が最適である。

15 Siの含有は耐酸化性を向上させる。しかし、Si自体は凝集防止効果がなく、また0.5wtppmを超えるとAlの凝集防止作用を低下させてしまうので、0.5wtppm以下にする必要がある。特に、Siは溶解原料としてAlから混入するので、Siの成分管理は重要である。

上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、Sb, Zr, Ti, Cr,  
20 Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有させることができる。

これらの成分元素は、耐酸化性を向上させる。しかし、Siと同様に1.0wtppmを超えるとAlの凝集防止作用を著しく低下させる、すなわちバリア膜との濡れ性を著しく低下させてしまうので、添加する場合でも1.0wtppm  
25 以下にする必要がある。特に、好ましい添加量は、総量で0.5wtppm以下である。

また、本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、Snを0.5～4.0wt%、Mnが0.5wtppm以下を含有し、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく、耐酸化性に富み、安定で均一なシード層を形成させることができる。また、  
30 スパッタ成膜特性にも優れており、半導体素子の配線材として有用である。

本合金は、S nを0.5～4.0wt%含有させることにより、めっきの際の凝集を効果的に防止できる。すなわち、バリア膜との濡れ性を向上させる。

- 5 0.5wt%未満では凝集防止効果がなく、4.0wt%を超えるとシード層での抵抗増加があり、銅配線全体として抵抗が高くなり好ましくない。また、銅合金製造工程において、インゴットの塑性加工が難しくなるので、4.0wt%を超えることは避ける必要がある。特にS n含有量1～3wt%が最適である。

- 10 M nの含有は耐酸化性を向上させる。しかし、M n自体は凝集防止効果がなく、また0.5wtppmを超えるとS nの凝集防止作用を低下させてしまうので、0.5wtppm以下にする必要がある。特に、M nは溶解原料としてS nから混入するので、M nの成分管理は重要である。

- 15 上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、S b, Z r, T i, C r, A g, A u, C d, I n, A sから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有させることができる。

- 20 これらの成分元素は、耐酸化性を向上させる。しかし、M nと同様に1.0wtppmを超えるとA lの凝集防止作用を著しく低下させる、すなわちバリア膜との濡れ性を著しく低下させてしまうので、添加する場合でも1.0wtppm以下にする必要がある。特に、好ましい範囲は、総量で0.5wtppm以下である。

上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、再結晶温度が365°C以下であることが望ましい。再結晶温度が365°Cを超えるとめっき膜の熱的安定性を確保するための温度がより高温となるので凝集し易くなる、すなわちバリア層との相互作用（濡れ性）が低下するという欠点がある。

- 25 なお、ここで再結晶温度は、800°Cでフルアニール後、試料を70%冷間加工し、さらに100～600°Cで30分間保持してビッカース硬度（マイクロビッカース、荷重100g）を測定し、フルアニール材のH vとアニール前（70%冷間加工後）のH vとの中間H v値に位置する温度を意味するものとする。

さらに、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、酸素が5 w t p p m以下、さらに酸素が1 w t p p m以下とするのが望ましい。酸素の存在はターゲットの組織を微細化する作用をするが、結晶粒界に介在物を形成してパーティクルの発生の原因となり、特にスパッタライフ中の突発的なパーティクル発生を生じさせるという問題があるので、極力低減することが望ましい。

また、シード層に酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) が形成されてしまうと、電気めっきの際にその部分が溶解してしまうという問題がある。このようにめっき浴によってシード層表面が侵されると、ミクロ的に電場が変動して均一なめっき膜が形成されないという問題が起こる。したがって、酸素を上記の範囲に制限することが必要である。

また、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、平均結晶粒径が0.1 ~ 60  $\mu\text{m}$ であり、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内とすることが望ましい。このように、ターゲットの組織を制御することによりスパッタライフを通じて、膜のユニフォーミティ（膜厚均一性）を向上させることができ、膜組成の均一性を向上させることができる。特に、ウエハサイズが300 mmを超えるようになると、膜のユニフォーミティはより重要になる。

また、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットAl及びSnを総量で0.5 ~ 4.0 w t %含有させることもできる。いずれも各成分の添加量は上記と同様である。

さらに、上記本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、半導体素子配線の製造、特に半導体配線のシード層の形成に有用であり、さらにはTa、Ta合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層形成に最適である。

本発明の銅合金スパッタリングターゲットは、例えば次の工程によって製造することができる。

まず、純度6 N以上の高純度銅と同レベルの高純度Al、Sn、その他の添加元素を調整し、水冷銅製坩堝のコールドクルーシブル溶解法にて高真空雰囲気中で溶解し、高純度の合金を得る。添加元素の量は十分な管理を行うことが必要である。溶解に際しては、溶湯との接触による汚染を少なくするために、純度6 Nの銅板を坩堝底部に設置することが有効である。

合金化した溶湯は、速やかに高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得る。このインゴットの組織、例えば結晶粒径を制御することにより、スパッタリング特性を向上させることができる。

製造したインゴットは表面層を除去して、熱間鍛造、熱間圧延、冷間圧延、熱処理工程を経て、ターゲット素材とする。このターゲット素材はさらに機械加工により所定の形状とし、バックングプレートと接合してターゲット製品を得る。

#### 10 実施例及び比較例

次に、実施例に基づいて本発明を説明する。以下に示す実施例は、理解を容易にするためのものであり、これらの実施例によって本発明を制限するものではない。すなわち、本発明の技術思想に基づく変形及び他の実施例は、当然本発明に含まれる。

#### 15 (実施例 1 - 10)

純度 6 N 以上の高純度銅と同レベルの高純度 Al、Sn、Mn、その他の添加元素を調整し、水冷銅製坩堝のコールドクルーシブル溶解法にて高真空雰囲気中で溶解し、高純度の合金を得た。調整した実施例 1 - 10 の合金組成を、Cu-Al 合金系については表 1 に、Cu-Sn 系合金については表 2 に示す。

20 なお、実施例 5 と実施例 10 については、Sb、Zr、Ti、Cr、Ag、Au、Cd、In、As の合金元素を添加しない場合である。したがって、表 1 及び表 2 では不純物レベルに含有される量を示す。

本溶解に際しては、溶湯との接触による汚染を少なくするために、純度 6 N の銅板を坩堝底部に設置した。合金化した溶湯を、高真空雰囲気中で水冷銅鑄型に鑄込んでインゴットを得た。

25 次に、製造したインゴットの表面層を除去して  $\phi 160 \times 60$  t とした後、 $400^{\circ}\text{C}$  熱間鍛造で  $\phi 200$  とした。その後、 $400^{\circ}\text{C}$  で熱間圧延して  $\phi 270 \times 20$  t まで圧延し、さらに冷間圧延で  $\phi 360 \times 10$  t まで圧延した。



次に、500°C 1時間熱処理後、ターゲット全体を急冷してターゲット素材とした。これを機械加工で直径13インチ、厚さ7mmのターゲットに加工し、  
5 これをさらにAl合金製バックングプレートと拡散接合により接合してスパッタリングターゲット組立体とした。

平均粒径の測定はJIS H0501に基づき切断法により、ターゲットを平面方向で同心円状に17点、板厚方向で表面、中央、裏面の3点、合計で17×3=51点で測定した。

10 このようにして得たターゲットを使用して8インチのTa<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ta/Si基板上に50nm厚さのスパッタ膜を形成した。このスパッタ膜の凝集程度を高分解能SEMで観察した。また、Si基板上に約500nm厚さまでスパッタ成膜して膜のユニフォームリティを測定した。

以上の結果について、ターゲットの成分組成と共に、酸素含有量、再結晶温度、  
15 平均結晶粒径、スパッタ膜のばらつき、凝集性、膜厚均一性(3σ(%))を表1及び表2に示す。

本発明においては、酸素含有量が低く、再結晶温度も低い。また平均結晶粒度も60μm以下であり、平均粒径のばらつきが±20%以内である。

そして凝集が抑制され、全く凝集しないか又は凝集性が極めて低い。さらに膜  
20 厚均一性に優れており、安定で均一なシード層を形成できる銅合金スパッタリングターゲットを得ることができることが分かる。これによって、同ターゲットを用いて優れた半導体素子配線を得ることができる。

表 1

	組成	Si(ppm)	Mn(ppm)	*合計(ppm)	O(ppm)	再結晶温度(°C)	平均粒径(μm)	バランキ(%)	凝集性	膜厚均一性(3σ(%))
Cu-Al合金	実施例1	0.64wt%Al	0.19	-	0.44	<1	285	41	13	○
	実施例2	1.0wt%Al	0.21	-	0.32	<1	300	39	9	◎
	実施例3	2.0wt%Al	0.33	-	0.36	5	335	21	11	◎
	実施例4	4.0wt%Al	0.41	-	0.24	5	355	19	7	○
	実施例5	2.0wt%Al	-	-	<0.01	<1	330	40	13	◎
	比較例1	0.106wt%Al	0.09	-	0.16	<1	260	85	16	×
	比較例2	0.21wt%Al	0.11	-	0.32	<1	285	46	13	×
	比較例3	0.43wt%Al	0.19	-	0.32	<1	280	61	16	△
	比較例4	9.6wt%Al	1.82	-	0.86	5	375	18	5	×
	比較例5	1.0wt%Al	0.84	-	0.35	<1	290	47	14	△
	比較例6	1.0wt%Al	0.78	-	0.81	<1	290	52	16	△
	比較例7	1.0wt%Al	0.19	-	0.41	15	340	32	8	△
	比較例8	1.0wt%Al	0.23	-	0.36	25	380	26	8	×
	比較例9	1.0wt%Al	0.17	-	0.32	<1	300	72	110	◎
	比較例10	1.0wt%Al	0.17	-	0.32	<1	300	256	60	◎

表 2

1 1

	組成	Si (ppm)	Mn (ppm)	*合計 (ppm)	O (ppm)	再結晶温度 (°C)	平均粒径 (μm)	バラツキ (%)	凝集性	膜厚均一性 (3σ (%))
Cu-Sn合金	実施例6	-	0.15	0.22	<1	335	39	13	◎	8
	実施例7	-	0.20	0.28	<1	325	42	15	○	13
	実施例8	-	0.20	0.35	<1	365	34	16	◎	14
	実施例9	-	0.35	0.33	5	365	29	9	◎	16
	実施例10	-	-	<0.01	<1	365	52	18	◎	18
	比較例11	-	0.10	0.16	<1	320	61	18	×	11
	比較例12	-	0.85	0.36	10	390	26	15	×	9
	比較例13	-	1.23	0.22	<1	335	42	16	○	11
	比較例14	-	0.82	0.81	<1	335	46	13	△	7
	比較例15	-	0.15	0.26	<1	335	120	163	◎	36
	比較例16	-	0.10	0.25	<1	335	311	82	◎	24

(比較例1-16)

実施例1-10と同様の製造条件で、同様な合金成分ではあるが、本発明の範囲から外れる材料について、合金成分を変えた場合及び粒径及びばらつきを変えた場合について、それぞれ銅合金ターゲットを作製した。

この条件を同様に、Cu-Al合金系については表1に、Cu-Sn系合金については表2に示す。このようにして得たターゲットを使用して8インチのTa<sub>2</sub>N<sub>5</sub>/Ta/Si基板上に50nm厚さのスパッタ膜を形成した。

10 このスパッタ膜の凝集度を高分解能SEMで観察した。また、Si基板上に約500nm厚さまでスパッタ成膜して膜のユニフォーム性を測定した。

以上の比較例1-16の結果について、ターゲットの成分組成と共に、酸素含有量、再結晶温度、平均結晶粒径、スパッタ膜のばらつき、凝集性、膜厚均一性(3σ(%))を同様に表1及び表2に示す。

15 比較例1-3では、いずれもAlが0.5wt%未満で、凝集防止効果が低い。比較例4では、Alが4.0wt%を超えており、またSiが多くなり、再結晶温度も高く、凝集防止効果が低い。また、比較例5に示すように、Siが高い(0.5ppmを超える)と凝集防止効果が低下する。

比較例6は、同様にSiが高い(0.5ppmを超える)ので凝集防止効果が低下している。

比較例7は、酸素含有量が高く凝集防止効果が低い。比較例8は、酸素含有量が高く再結晶温度も高くなっているが、一層凝集防止効果が悪くなっている。

比較例9は、粒径のばらつきが大きく膜厚の均一性が悪くなっている。比較例10は、粒径が大きく膜の均一性が同様に悪くなっている。

25 比較例11は、Sn含有量が0.5wt%未満で、凝集防止効果が低い。逆に、比較例12は、Sn含有量が4.0wt%を超え、同時にMnが多くなり、再結晶温度も高く、凝集防止効果が悪い。比較例13に示すように、Mnの含有量が高いと凝集防止効果が低下する。

比較例14では、同様にMnの含有量が高いので凝集防止効果が低下している。

30 また、比較例15は、粒径のばらつきが大きく膜厚の均一性が悪くなっている。比較例16は、粒径が大きく膜の均一性が同様に悪くなっている。

(比較例 17-25)

実施例 1-10 と同様の製造条件で、純銅又は本発明以外の銅合金材料について（従来の銅材料を用いて）、それぞれ銅合金ターゲットを作製した。この条件  
5 を表 3 に示す。

また、このようにして得たターゲットを使用して 8 インチの TaN/Ta/Si 基板上に 50 nm 厚さのスパッタ膜を形成した。このスパッタ膜の凝集程度を高分解能 SEM で観察した。また、Si 基板上に約 500 nm 厚さまでスパッタ  
10 成膜して膜のユニフォーミティを測定した。

以上の比較例 17-25 の結果について、ターゲットの成分組成と共に、酸素含有量、再結晶温度、平均結晶粒径、スパッタ膜のばらつき、凝集性、膜厚均一性（ $3\sigma$ （%））を同様に表 3 に示す。この表 3 から明らかなように、従来の純銅又は銅合金は、いずれも凝集防止効果が劣る結果となった。

表 3

1 4

	組成	Si(ppm)	Mn(ppm)	*合計(ppm)	○(ppm)	再結晶温度(°C)	平均粒径(μm)	バラツキ(%)	凝集性	膜厚均一性(3σ(%))
純Cu、 その他の銅 合金	比較例17	1.6	-	3.23	10	145	42	16	×	13
	比較例18	0.06	-	0.33	<1	145	48	18	×	14
	比較例19	0.04	-	<0.1	<1	140	85	35	△	21
	比較例20	-	-	<0.01	<1	140	112	40	△	22
	比較例21	0.12	-	0.18	<1	495	19	9	×	13
	比較例22	0.18	-	0.56	<1	300	31	15	△	15
	比較例23	-	-	0.29	<1	310	26	16	×	12
	比較例24	0.13	-	0.18	<1	550	35	19	×	16
	比較例25	0.16	-	0.23	<1	250	29	14	△	11

注) -: 検出限界以下 注) \*: Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, As

注) 凝集性: 凝集しない(○) → 強く凝集(×)

### 発明の効果

本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく安定で  
5 均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れた銅合金  
スパッタリングターゲット及び同ターゲットにより形成された半導体素子配線を得ることができるという優れた効果を有する。

## 請 求 の 範 囲

- 5 1. Alを0.5～4.0wt%含有し、Siが0.5wtppm以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
2. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有することを特徴とする請求項1記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 10 3. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で0.5wtppm以下含有することを特徴とする請求項1記載の銅合金スパッタリングターゲット。
4. Snを0.5～4.0wt%含有し、Mnが0.5wtppm以下であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
- 15 5. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有することを特徴とする請求項4記載の銅合金スパッタリングターゲット。
6. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で0.5wtppm以下含有することを特徴とする請求項4記載
- 20 の銅合金スパッタリングターゲット。
7. 再結晶温度が365°C以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
8. 酸素が5wtppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 25 9. 酸素が1wtppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
10. 平均結晶粒径が0.1～60 $\mu$ mであり、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。



11. Al及びSnを総量で0.5～4.0wt%含有する請求項1～10のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 5 12. 請求項1～10のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲットを用いて形成された半導体素子配線。
13. 半導体配線のシード層として形成されることを特徴とする請求項11記載の半導体素子配線。
14. Ta、Ta合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層として形成さ
- 10 れることを特徴とする請求項13記載の半導体素子配線。

## 補正書の請求の範囲

[2004年3月4日 (04. 03. 04) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲

1, 4, 11及び12は補正された；出願当初の請求の範囲10は  
取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(2頁)]

- 5 1. (補正後) Alを0.5～4.0wt%含有し、Siが0.5wtppm以下であり、平均結晶粒径が0.1～60 $\mu$ m、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
2. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有することを特徴とする請求項1記載
- ( 10 の銅合金スパッタリングターゲット。
3. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で0.5wtppm以下含有することを特徴とする請求項1記載の銅合金スパッタリングターゲット。
4. (補正後) Snを0.5～4.0wt%含有し、Mnが0.5wtppm以下
- 15 下であり、平均結晶粒径が0.1～60 $\mu$ m、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内であることを特徴とする銅合金スパッタリングターゲット。
5. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で1.0wtppm以下含有することを特徴とする請求項4記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- ( 20 6. Sb, Zr, Ti, Cr, Ag, Au, Cd, In, Asから選択した1又は2以上を総量で0.5wtppm以下含有することを特徴とする請求項4記載の銅合金スパッタリングターゲット。
7. 再結晶温度が365 $^{\circ}$ C以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 25 8. 酸素が5wtppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
9. 酸素が1wtppm以下であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
10. (削除)

- 1 1. (補正後) Al 及び Sn を総量で 0.5 ～ 4.0 wt % 含有する請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲット。
- 5 1 2. (補正後) 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の銅合金スパッタリングターゲットを用いて形成された半導体素子配線。
- 1 3. 半導体配線のシード層として形成されることを特徴とする請求項 1 1 記載の半導体素子配線。
- 1 4. Ta、Ta 合金又はこれらの窒化物のバリア膜上にシード層として形成さ
- 10 れることを特徴とする請求項 1 3 記載の半導体素子配線。

## 条約19条に基づく説明書

特許請求の範囲第10項の要件である「平均結晶粒径が0.1～60  $\mu$  m、平均粒径のばらつきが $\pm 20\%$ 以内である」を独立項である同第1項及び同第4項に導入し、発明の構成要件をさらに明確にした。それと共に、重複することになった特許請求の範囲の第10項を削除した。

引用(Y)文献1(特開2002-294438号公報)は、A1又はS<sub>n</sub>が含有されておらず、ターゲットの基本成分が本願発明と異なっている。また、上記平均結晶粒径及び平均粒径のばらつきについての記載もなく、明らかに異なる技術である。引用文献2(特開昭63-65039号公報)については、本願発明と成分組成が一部重複するが、同文献はリード、コネクタ用材料という用途及び特性上で明らかに異なる。また、本願発明のターゲットの要件である平均結晶粒径及び平均粒径のばらつきについての記載も一切ない。したがって、引用文献2は本願発明と異なる発明である。引用文献3(特開平6-207232号公報)については、本願発明と成分組成が異なり、またリード、コネクタ用材料という用途及び特性上で共通点が一切ない。したがって、引用文献3は本願発明と異なる発明である。本発明は、半導体素子の配線材、特に銅電気メッキの際に、凝集がなく安定で均一なシード層を形成させることができ、かつスパッタ成膜特性に優れているという優れた効果を有する。